

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BF

(11)Publication number : 03-156361

(43)Date of publication of application : 04.07.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/419

(21)Application number : 01-296625

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 15.11.1989

(72)Inventor : MURASE TAKAO

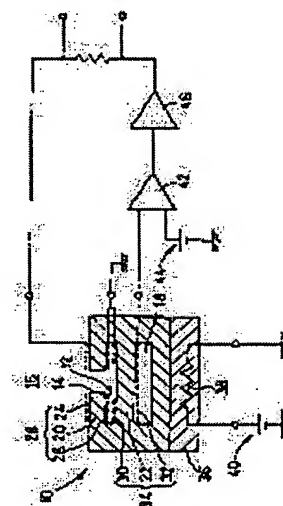
YOSHIMURA TSUNENORI

(54) PROCESSING METHOD OF OXYGEN-CONCENTRATION DETECTOR AND OXYGEN CONCENTRATION DETECTOR OBTAINED BY SUCH METHOD AND THE LIKE

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize output characteristics, to improve reproducibility and to obtain an output value in high accuracy by making specified ACs flow through two pairs of electrodes under the states wherein the electrodes are heated and maintained at a specified temperature.

CONSTITUTION: An annular-plate-shaped outer pump electrode 24 is provided around a gas introducing hole 14 in the outer surface of a solid-state electrolyte layer 20. An annular-plate-shaped inner pump electrode 26 is provided on the surface of the electrolyte layer 20 on the side where a flat space 12 is formed. An annular-plate-shaped measuring electrode 30 is provided on the surface of an electrolyte layer 22 on the side where the flat space 12 is formed. An annular-plate-shaped reference electrode 32 is provided on the surface of the electrolyte layer 22 which is exposed in an air path 18. Under the state wherein a detector is heated to 600°C or higher and maintained, ACs which have the values 1 - 5 times the respective diffusing-limit current value and the frequencies of 10kHz or lower are conducted across the electrodes 24 and 26 and the electrodes 30 and 32. The surfaces of the metal particles of the electrodes 26 and 30 are dense.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-156361

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月4日

G 01 N 27/419

6923-2G G 01 N 27/46

3 2 7 K

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑮ 発明の名称 酸素濃度検出器の処理方法及びそのような方法等によつて得られる
酸素濃度検出器

⑯ 特 願 平1-296625

⑰ 出 願 平1(1989)11月15日

⑱ 発 明 者 村 瀬 隆 生 愛知県江南市大字前野69番地の1

⑲ 発 明 者 吉 村 恒 則 愛知県名古屋市瑞穂区市丘町2丁目38番地の2 日本碍子
株式会社市丘寮

⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉑ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸素濃度検出器の処理方法及びそのような
方法等によつて得られる酸素濃度検出器

2. 特許請求の範囲

(1) 酸素イオン伝導性の第一の固体電解質体とそれ
に接して設けられた第一及び第二の電極とを
有する電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオ
ン伝導性の第二の固体電解質体とそれに接して
設けられた第三及び第四の電極とを有する電気
化学的酸素センサセルと、外部の被測定ガスを
所定の拡散抵抗の下に導き入れ、前記電気化学
的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化
学的酸素センサセルの第三の電極にそれぞれ接
触せしめる拡散律速手段とを含んで構成される
酸素濃度検出器を処理する方法にして、

該酸素濃度検出器を600℃以上に加熱保持
せしめた状態で、前記電気化学的酸素ポンプ
セルを構成する第一の電極と第二の電極との間
および前記電気化学的酸素センサセルを構成す

る第三の電極と第四の電極との間のうちの少な
くとも何れか一方に対して、各々の拡散限界電
流値の1～5倍の大きさを有する、周波数が1
0 Hz以下の交番電流を、通電せしめることを特
徴とする酸素濃度検出器の処理方法。

(2) 前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間への
前記交番電流の通電と、前記電気化学的酸素セ
ンサセルの電極間への前記交番電流の通電とを、
同時に実施する請求項(1)記載の酸素濃度検出器
の処理方法。

(3) 前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間及び
／又は前記電気化学的酸素センサセルの電極間
への前記交番電流の通電を、大気中で実施する
請求項(1)又は(2)に記載の酸素濃度検出器の処理
方法。

(4) 前記交番電流が、矩形波電流である請求項(1)
乃至(3)の何れかに記載の酸素濃度検出器の処理
方法。

(5) 前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間及び
／又は前記電気化学的酸素センサセルの電極間

への前記交番電流の通電を、前記被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いられた酸素濃度検出器に対して実施する請求項(1)乃至(4)の何れかに記載の酸素濃度検出器の処理方法。

- (6) 酸素イオン伝導性の第一の固体電解質体とそれに接して設けられた第一及び第二の電極とを有する電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の第二の固体電解質体とそれに接して設けられた第三及び第四の電極とを有する電気化学的酸素センサセルと、外部の被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き入れ、前記電気化学的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化学的酸素センサセルの第三の電極にそれぞれ接触せしめる拡散律速手段とを含んで構成される酸素濃度検出器にして、

前記電気化学的酸素ポンプセルおよび電気化学的酸素センサセルのうちの少なくとも何れか一方における電極を構成する金属粒子の表面が微細化されていることを特徴とする酸素濃度検出器。

し得る酸素濃度検出器として、外部空間から所定の拡散抵抗の下に導かれる被測定ガスが存在せしめられる内部空間と、該内部空間内に導かれた被測定ガスに晒される測定電極及び所定の基準ガスに晒される基準電極を有し、酸素濃度電池の原理に基づいて起電力を出力する電気化学的酸素センサセルと、前記内部空間内の雰囲気を酸素ポンプ作用によって制御する電気化学的酸素ポンプセルとを一体的に備え、かかる酸素センサセルの発生起電力が一定の値となるように、該酸素センサセルの測定電極が晒される内部空間内の雰囲気中の酸素量を、前記酸素ポンプセルの酸素ポンプ作動にて制御せしめて、この酸素ポンプセルの酸素ポンプ作動のためのポンプ電流値により、被測定ガスの酸化状態乃至は還元状態を評価するようにした、所謂ダブルセル型のものが、特開昭59-190652号公報等において、明らかにされている。

ところが、このようなダブルセル型の酸素濃度検出器における被測定ガスの酸素濃度と、酸素ポ

- (7) 前記電気化学的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化学的酸素センサセルの第三の電極をそれぞれ構成する金属粒子の表面が、何れも、微細化されている請求項(6)記載の酸素濃度検出器。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、酸素濃度検出における出力の安定化乃至は再現性の向上が有利に図られ得る酸素濃度検出器の処理方法と、そのような処理によって有利に得られる酸素濃度検出器に関するものである。

(背景技術)

従来から、工業炉やボイラー、内燃機関等における炉内ガスや燃焼排ガス中の酸素濃度を検出する酸素濃度検出器として、酸素イオン伝導性の固体電解質であるジルコニア磁器等を用いた、酸素濃度電池の原理を利用して被測定ガス中の酸素濃度を求めるものが知られている。

そして、この種の酸素濃度検出器の一つであって、酸化・還元両領域の被測定ガスを測定対象と

ンブセルのポンプ電流値とは、理論上は、勿論、正確に対応するものであるが、従来、実際には、それら両者の対応関係が、正確には得られ難く、通常、その出力特性の再現性に或る程度の誤差を生じていた。

また、かかる被測定ガスの酸素濃度と、酸素ポンプセルのポンプ電流値との対応関係は、温度依存性が大きく、温度変化によって出力特性が大きく変化し易いことに加えて、COやH₂O等の吸着性の強いガスに晒された際にも、出力特性が大きく変化し易いといった不具合をも内在していたのである。

そして、特に、近年では、自動車等の内燃機関における空燃比のより高精度な制御化などに伴って、より再現性に優れた安定した出力値を得ることのできる酸素濃度検出器が要求されるようになってきており、それ故、従来の酸素濃度検出器の更なる改良が望まれているのである。

(解決課題)

ここにおいて、本発明は、上述の如き事情を背

景として為されたものであって、その解決課題とするところは、ダブルセル型の酸素濃度検出器における出力特性の安定化乃至は再現性の向上が、構造の複雑化や高コスト化等を伴うことなく、極めて有利に達成され得る、酸素濃度検出器の処理方法を提供することにある、またそれによって有利に得られる、再現性のよい安定した、ひいては高精度な出力値を得ることのできる酸素濃度検出器を提供することにある。

(解決手段)

そして、かかる課題を解決するために、本発明にあっては、酸素イオン伝導性の第一の固体電解質体とそれに接して設けられた第一及び第二の電極とを有する電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の第二の固体電解質体とそれに接して設けられた第三及び第四の電極とを有する電気化学的酸素センサセルと、外部の被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き入れ、前記電気化学的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化学的酸素センサセルの第三の電極にそれぞれ接触せしめ

る拡散律速手段とを含んで構成される酸素濃度検出器を処理する方法であって、該酸素濃度検出器を600℃以上に加熱保持せしめた状態下で、前記電気化学的酸素ポンプセルを構成する第一の電極と第二の電極との間および前記電気化学的酸素センサセルを構成する第三の電極と第四の電極との間のうちの少なくとも何れか一方に対して、各々の拡散限界電流値の1～5倍の大きさを有する、周波数が10Hz以下の交番電流を、通電せしめる酸素濃度検出器の処理方法を、その特徴とするものである。

なお、かかる酸素濃度検出器の処理に際して、有利には、前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間への前記交番電流の通電と、前記電気化学的酸素センサセルの電極間への前記交番電流の通電とが、同時に実施されることとなる。

また、上記酸素濃度検出器の処理に際して、前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間及び／又は前記電気化学的酸素センサセルの電極間への前記交番電流の通電は、一般に、大気中で実施される

こととなる。

更にまた、上記酸素濃度検出器の処理に際して、好適には、前記交番電流として、矩形波電流が採用されることとなる。

さらに、上記酸素濃度検出器の処理の一つの態様において、前記電気化学的酸素ポンプセルの電極間及び／又は前記電気化学的酸素センサセルの電極間への前記交番電流の通電を、前記被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いられた酸素濃度検出器に対して実施することも可能である。

本発明は、また、上述の如き手法に従って得られる優れた特性を有する酸素濃度検出器が新規な電極構造を有することを見い出したことに基づいて、完成され、そしてそれによって、新しい酸素濃度検出器を提供しようとするものであって、酸素イオン伝導性の第一の固体電解質体とそれに接して設けられた第一及び第二の電極とを有する電気化学的酸素ポンプセルと、酸素イオン伝導性の第二の固体電解質体とそれに接して設けられた第三及び第四の電極とを有する電気化学的酸素セン

サセルと、外部の被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き入れ、前記電気化学的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化学的酸素センサセルの第三の電極にそれぞれ接触せしめる拡散律速手段とを含んで構成される酸素濃度検出器であって、前記電気化学的酸素ポンプセルおよび電気化学的酸素センサセルのうちの少なくとも何れか一方における電極を構成する金属粒子の表面が微細化されていることを、その特徴とするものである。

なお、このような酸素濃度検出器においては、好適には、前記電気化学的酸素ポンプセルの第二の電極及び前記電気化学的酸素センサセルの第三の電極をそれぞれ構成する金属粒子の表面が、何れも、微細化されているものである。

(発明の具体的構成・実施例)

すなわち、かかる本発明にあっては、前述の如き、電気化学的酸素ポンプセルと電気化学的酸素センサセルとを備えた、所謂ダブルセル型の酸素濃度検出器に対して、それら電気化学的酸素ポンプセルおよび電気化学的酸素センサセルのうちの

少なくとも一方を構成する電極間に、所定の交番電流を或る条件下に通電せしめることによって、実施されるものであり、またそれによって、酸素濃度を再現性よく安定して測定することのできる、特定構造の酸素濃度検出器を有利に得ることができるのである。

より具体的には、先ず、本発明が適用される酸素濃度検出器の原理的な構成を示す第1図において、10は、検出素子の素子本体であって、ジルコニア磁器等の酸素イオン伝導性の固体電解質材料からなる複数の層が積層されて、一体焼成されることによって、長手板形状をもって形成されている。そして、この素子本体10の内部には、拡散律速手段として機能する内部拡散空間となる、所定のガス拡散抵抗を有する細隙な円形の平坦空間12が、板面方向に設けられており、この平坦空間12の中心部が、ガス導入孔14を通じて、外部の被測定ガス存在空間16に連通されている一方、大気に連通される空気通路18が、かかる平坦空間12とは独立して、素子本体10の長手

方向に延びるように設けられている。

また、かかる素子本体10における、平坦空間12を挟む両側部分、即ち第1図において上下の部分には、それぞれ、第一の固体電解質層20および第二の固体電解質層22とされている。そして、かかる第一の固体電解質層20における外側面のガス導入孔14の周りに、円環板状の外側ポンプ電極（第一の電極）24が設けられている一方、該第一の固体電解質層20における平坦空間12を画成する側の面には、ガス導入孔14に近接して且つその周りに、円環板状の内側ポンプ電極（第二の電極）26が設けられており、以てこれら第一の固体電解質層20と外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26とによって、電気化学的酸素ポンプセル28が構成されている。

さらに、かかる平坦空間12内に設けられた酸素ポンプセル28の内側ポンプ電極26に対して、該平坦空間12を介して対向位置するように、前記第二の固体電解質層22における平坦空間12を画成する側の面上に、円環板状の測定電極（第

三の電極）30が設けられている一方、該第二の固体電解質層22における前記空気通路18内に露呈される面上には、基準電極（第四の電極）32が設けられており、以てこれら第二の固体電解質層22と測定電極30と基準電極32とによって、電気化学的酸素センサセル34が構成されている。

なお、上記酸素ポンプセル28および酸素センサセル34を構成する電極24、26、30、32としては、公知の如く、酸素の電気化学的反応に対する触媒性を有する白金族金属等の金属を、スパッタリングやメッキ等によって固体電解質層20、22の表面に一体形成することによって、或いはそのような白金族金属等の金属の微粉末中に、ジルコニア、イットリア、アルミナ等のセラミックスの微粉末を混入せしめてなるサーメット材料を用い、固体電解質層20、22と一体的に焼成すること等によって、形成された多孔質構造のものが何れも採用可能である。

また、素子本体10における、前記外側ポンプ

電極24が設けられた側とは反対側の部分には、所定の電気絶縁性セラミックス層36が一体的に設けられて、このセラミックス層36内にヒータエレメント38が埋設されており、外部電源40からの給電によって該ヒータエレメント38が発熱せしめられることにより、上記酸素ポンプセル28および酸素センサセル34が、それぞれ所定の有効な作動温度にまで加熱され得るようになっている。

而して、このような構造とされた検出素子にあっては、良く知られているように、その酸素センサセル34に対して、差動アンプ42を接続せしめ、該差動アンプ42において、酸素センサセル34にて発生する起電力を、参照電圧44と比較して、その比較結果に応じた電圧を得るようにすると共に、こうして得られた、平坦空間12内の雰囲気中の酸素濃度に対応した電圧を、V-Iコンバータ46に入力せしめ、所定のプラス電流またはマイナス電流に変換せしめた後、かかる電流を酸素ポンプセル28に対して供給することによ

って、該酸素ポンプセル28にて、前記平坦空間12内の雰囲気を中性付近に近づけるように、酸素ポンプ作用を為すようにされることとなる。即ち、このような制御下において、酸素ポンプセル28に供給されるポンピング電流を測定することによって、目的とする被測定ガスの酸素濃度を検出することができるのである。

そして、このような構造とされた酸素濃度検出器に対して、本発明に従う通電処理を施すに際しては、第2図に示されている如く、その検出素子に対して、前記酸素ポンプセル28を構成する外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26との間、および前記酸素センサセル34を構成する測定電極30と基準電極32との間の、少なくとも何れか一方に対して、外部電源52、54が接続されて、所定大きさの処理電流が通電せしめられることとなる。

ここにおいて、かかるポンプセル側の処理電流(I_p)及びセンサセル側の処理電流(I_s)の大きさは、それぞれ、酸素ポンプセル28及び酸

素センサセル34における拡散限界電流値に基づいて設定される。なお、この拡散限界電流値は、適当な公知の手法に従って得られるものであって、例えば、第3図に示されているように、酸素ポンプセル28を構成する外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26との間に、直流型可変電源48を接続せしめて、それら外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26との間に印加されるポンプ電圧(V_p)とポンプ電流(I_p)との関係を測定することによって、平坦空間12の拡散抵抗に基づく酸素分子の拡散速度のもとに生ぜしめられるポンプ電流(i_p)の飽和電流値を測定することによって、酸素ポンプセルの拡散限界電流値(i_{pL})が計測され得、また同様に、酸素センサセル34を構成する測定電極30と基準電極32との間に、直流型可変電源50を接続せしめて、それら測定電極30と基準電極32との間に印加されるセンサ電圧(V_s)とセンサ電流(i_s)との関係を測定することによって、平坦空間12の拡散抵抗に基づく酸素分子の拡散速度のもとに生ぜしめら

れるセンサ電流(i_s)の飽和電流値を測定することによって、酸素センサセルの拡散限界電流値(i_{sL})が計測され得。また、このような酸素ポンプセル28及び酸素センサセル34における拡散限界電流値は、素子温度や雰囲気等の測定条件によって変わってくるものであるところから、その測定は、検出素子に対して本発明手法に従う通電処理を施すに際して採用されるものと略同一の条件下に行なうことが必要である。

そして、このようにして測定された酸素ポンプセル28における拡散限界電流値(i_{pL})と酸素センサセル34における拡散限界電流値(i_{sL})に基づいて、前記ポンプ側処理電流(I_p)及びセンサ側処理電流(I_s)にあっては、それぞれ、かかる拡散限界電流値(i_{pL} 、 i_{sL})の1～5倍、好ましくは2～3倍の大きさに設定される。ただし、それらの処理電流(I_p 、 I_s)が、拡散限界電流値(i_{pL} 、 i_{sL})よりも小さいと、目的とする処理効果が十分に得られ難く、一方、大き過ぎると、かかる通電処理によって固体電解質層20、22が著しい還元作用を受けるために、それら固体電解質層20、22の劣化の問題が生じる恐れがあるからである。

また、このような処理電流(I_p 、 I_s)を給電する外部電源52、54としては、直流電源を使用すると、酸素ポンプセル28及び酸素センサセル34を構成する電極間に、上述の如き拡散限界電流値以上の電流を通電することによる、固体電解質層20、22における劣化の問題が生じる

ところから、交番型電源を用いる必要があり、なかでも、通電電流値の安定した矩形波電流を給電し得るものが、好適に採用されることとなる。

加えて、かかる処理電流の周波数が余り高過ぎると、電極間の静電容量の影響を受けて、目的とする処理効果が十分に得られ難いことから、上記外部電源52、54としては、その周波数が10 Hz以下、好ましくは0.1～1 Hzである交流型のものが用いられる。

さらに、かかる通電処理時においては、ヒータエレメント38に対して外部電源40を接続せし

めること等によって、素子本体10を、少なくとも600℃以上に加熱、保持せしめる必要がある。けだし、かかる素子本体10の温度が低いと、電極24、26、30、32を構成する金属の触媒活性が低下し、それによって固体電解質層20、22にイオン解離が発生して劣化する恐れがあるからである。なお、該素子本体10における加熱温度の上限は、使用材料等にもよるが、電極として白金とジルコニアとからなるサーメット材料が、且つ固体電解質層20、22としてジルコニアが、それぞれ用いられている場合には、1200℃以下に設定することが望ましい。

また、このような通電処理は、通電電流の大きさ等にもよるが、十分な効果を得るため、通常、1分間以上の時間で行なわれることとなり、好ましくは、30分程度、連続的に行なわれることとなる。

更にまた、かかる通電処理は、管理された所定の雰囲気下で行なうことが可能であるが、通常は、雰囲気管理が容易な大気中で行なわれることと

なる。

また、上述の如き通電処理は、酸素濃度検出器の製造後、実際に酸素濃度の測定に供される前に施すことも、勿論可能であるが、酸素濃度の測定に使用された後に、或いはその使用中、定期的に行なうようにしても良い。

そして、上述の如き条件下に、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34の少なくとも一方を構成する電極間に対して通電処理を行なうことによって得られる酸素濃度検出器にあっては、その特性について、本発明者らが測定したところ、かかる通電処理が施された酸素ポンプセル28及び／又は酸素センサセル34を構成する電極間に外部電源を接続せしめた際における、第4図に示されている如き、印加電圧(V_p 、 V_s)と通電電流(I_p 、 I_s)との関係が安定化し、固体電解質層20、22の温度変化による影響や、COやH₂O等の吸着性ガスによる影響も、有利に軽減され得るという、極めて特徴ある効果が認められるのであり、その結果として、酸素濃度測定時

における出力電流の安定化乃至は再現性の向上が、何れも有利に達成され得ることとなるのである。

ところで、そのような酸素ポンプセル28の電極24、26間における V_p — I_p 特性及び／又は酸素センサセル34の電極30、32間における V_s — I_s 特性の安定化、再現性の向上が図られる理由としては、上述の如き条件下に施される通電処理によって、かかる電極における金属粒子と固体電解質との界面状態が改善された結果であると考えられる。

すなわち、上述の如き通電処理を施すことによって得られた酸素濃度検出器における検出素子においては、その酸素ポンプセル28及び／又は酸素センサセル34の電極を構成する金属粒子の表面に、多数の微細なクラック状のものが形成され、かかる表面が微細化されていることが認められるのである(第5図参照)。また、そのような金属粒子表面の微細化は、一般に、深さが0.1~1 μ m程度のクラックが、電子顕微鏡による断面観察において、金属粒子表面の50%以上を占めるよ

うに、換言すれば金属粒子断面においてクラック開口部の合計長さが、外周長さの50%以上を占めるように存在することによって、実現されているものである。

そして、このように電極の金属粒子表面を微細化した結果、酸素の電気化学的反応に寄与するとされる、ガスと電極の金属粒子と固体電界質との接点(triple point)、所謂活性点が増大せしめられて、有利に確保され得るのであり、それによってかかるガスと金属粒子と固体電解質との接点数が、全体として、安定的に維持されるものと考えられるのである。

以下、本発明を、更に具体的に明らかにすべく、本発明に従う通電処理の実例と、それによって得られた酸素濃度検出器の一具体例について、説明を加えることとする。

先ず、本実施例においては、通電処理を施すべき酸素濃度検出器として、第1図に示されている如き構造の素子本体10を有するものであって、その第一及び第二の固体電解質層20、22が、

ジルコニアにて形成されると共に、その酸素ポンプセル28および酸素センサセル34を構成する電極24、26、30、32が、何れも、白金とジルコニアとから成るサメット材料にて形成されてなるものを用いた。

また、かかる素子本体10において、酸素ポンプセル28を構成する外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26との間における拡散限界電流値(i_{L1})及び酸素センサセル34を構成する測定電極30と基準電極32との間における拡散限界電流値(i_{L2})を、それぞれ、前述の如き手法に従って測定したところ、酸素ポンプセル28の拡散限界電流値(i_{L1})が5mAで、酸素センサセル34の拡散限界電流値(i_{L2})が0.5mAであった。なお、かかる限界電流値の測定は、後述する通電処理時に採用される条件に従い、ヒータエレメント38に対して16Vの外部電源40を接続することにより、固体電解質層20、22を900～1000℃程度に加熱保持せしめた状態下、大気中で行なった。

されているように、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34における平坦空間12側に位置する方の電極26、30を構成する金属粒子56の表面において、多数の極めて細かいクラック状のものが認められ、かかる表面が微細化されていることが確認された。なお、かかる第5図中、58は、電極保護層としての多孔質のアルミナ層である。また、かかる第5図に示された金属粒子56の表面の微細化構造の比較のために、通電処理が施されていない検出素子における同様な切断面の顕微鏡写真のスケッチを、第6図に示すが、そこでは金属粒子56表面に何等の微細構造も認められないのである。

すなわち、これらの図からも明らかなように、上述の如き処理方法に従って得られる、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34の電極26、30を構成する金属粒子56表面が微細化されてなる酸素濃度検出器にあっては、電極と固体電解質との界面状態が改善され、電気化学的反応の活性点と考えられているガスと金属粒子と固体電解

質との接触点が、有利に確保されているのであり、それによって、かかる接触点の存在が向上、安定化する結果、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34における電気化学的反応が安定化され得、以て酸素濃度検出器における出力の再現性の向上、安定化が、有利に達成され得ることとなるのである。

そして、かかる酸素ポンプセル28における拡散限界電流値(i_{L1})および酸素センサセル34における拡散限界電流値(i_{L2})に対して、それぞれ、3倍に相当するように、ポンプ側処理電流(I_1)として±1.5mAで0.5Hzの矩形型の交番電流を、また、センサ側処理電流(I_2)として±1.5mAで0.5Hzの矩形型の交番電流を、それぞれ採用し、酸素ポンプセル28の外側ポンプ電極24と内側ポンプ電極26との間および酸素センサセル34の測定電極30と基準電極32との間に、それぞれ、同時に、30分間、連続して通電することによって、処理を施した。

なお、かかる通電処理は、ヒータエレメント38に対して16Vの外部電源40を接続することにより、第一及び第二の固体電解質層20、22を、それぞれ、900～1000℃に加熱保持せしめた状態下、大気中で実施した。

そして、このような通電処理を施すことによって得られた酸素濃度検出器について、その検出素子の断面を顕微鏡で観察したところ、第5図に示

質との接触点が、有利に確保されているのであり、それによって、かかる接触点の存在が向上、安定化する結果、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34における電気化学的反応が安定化され得、以て酸素濃度検出器における出力の再現性の向上、安定化が、有利に達成され得ることとなるのである。

因みに、上述の如き通電処理を施した酸素濃度検出器について、酸素ポンプセル28の電極24、26間における $V_1 - I_1$ 特性および酸素センサセル34の電極30、32間における $V_2 - I_2$ 特性を繰り返して複数回測定したところ、通電処理を施す前にあっては、それらの特性の再現性誤差が3%以上あったものが、何れも1%以下に抑えられていることが確認された。

また、かかる $V_1 - I_1$ 特性および $V_2 - I_2$ 特性の温度依存性を測定したところ、通電処理を施す前にあっては、50℃の温度変化で10%以上変化していたものが、何れも5%程度となり、個体間のばらつきも小さくなっていることが認め

られた。

さらに、上述の如き通電処理を施した酸素濃度検出器にあっては、通電処理を施さないものに比して、その電極がCOやH₂O等の吸着性の強いガスに晒された際におけるV₁-I₁特性およびV₂-I₂特性の変化が有効に抑えられ得ると共に、高温下での使用時における電極の焼結進行が抑制されて、出力電流の変化が軽減されることにより、耐久性の向上も有効に図られ得ることが、確認されている。

そして、このように酸素ポンプセル28の電極24、26間におけるV₁-I₁特性および酸素センサセル34の電極30、32間におけるV₂-I₂特性が安定化せしめられることにより、かかる酸素濃度検出器を、第1図に示されている如く、実際の作動回路において用いて酸素濃度を測定するに際しての、酸素センサセル34によって検出される被測定ガス中の酸素濃度に対応した出力電圧の安定化と高精度化、更には該酸素センサセル34の出力電圧に基づいて制御される、酸素

ポンプセル28に給電せしめられる電流量の安定化と高精度化が、共に有効に図られ得ることとなったのである。そして、その結果、かかる酸素濃度検出器における、被測定ガス中の酸素濃度に応じた出力値の再現性が向上され得ると共に、温度変化や吸着性ガス等に晒された際における出力特性の変化、或いは検出器間における精度のばらつきが有効に軽減され得るのであり、それによって酸素濃度検出器における測定精度の安定化および高精度化が、極めて効果的に達成され得ることとなるのである。

以上、本発明に従う酸素濃度検出器の処理方法およびそれによって得られる酸素濃度検出器の具体的構成について、実施例を参照しつつ詳述してきたが、本発明は、上述の具体的説明および実施例の記載によって限定的に解釈されるものでは決してなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加えることができるものであり、且つ本発明が、そのような実施形態のものをも含むもの

であることも、また、言うまでもないところである。

例えば、本発明が適用される酸素濃度検出器の具体的構造は、特に限定されるものではなく、前述の如き、酸素ポンプセルと酸素センサセルおよび拡散律速手段を備えた、所謂ダブルセル型の公知の各種構造のものが、何れも適用され得るのであり、具体的には、前記ガス導入孔14を小径化せしめてオリフィスと為すことにより、前記平坦空間12に代えて、該ガス導入孔14にて、拡散律速手段を構成せしめること等も可能である。

また、酸素ポンプセル28の電極24、26間または酸素センサセル34の電極30、32間に通電せしめられる処理電流としては、例示の如き、矩形波型の交番電流に限定されるものでは決してなく、正弦波やのこぎり波、三角波、パルス波等の各種の交番電流も採用可能である。そして、正弦波の如く電流量が変化する場合には、その最大値が、前述の如く、拡散限界電流値の1～5倍の大きさとなるように設定されることとなる。

さらに、かかる処理電流の通電は、大気中以外の管理された雰囲気中に行なうことも可能であり、採用される雰囲気によっては、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34における拡散限界電流の通電方向が逆となる場合もあり得る。

また、本発明に従う通電処理は、酸素ポンプセル28および酸素センサセル34のうちの何れか一方だけに施すことも、勿論可能であり、そして、それらの一方だけに通電処理を施すことによって、本発明の効果は、或る程度、有効に達成され得るものである。

(発明の効果)

上述の説明から明らかなように、本発明手法に従う通電処理を施すことによって、かかる通電処理が施された電気化学的酸素ポンプセル及び／又は電気化学的酸素センサセルにおける電極を構成する金属粒子の固体電解質との界面が微細化せしめられることにより、有利に確保され得て、かかる界面状態の向上、安定化が図られ得るところから、酸素濃度検出器における出力特性の安定化、

再現性の向上、延いては高精度化が、装置の構造の複雑化や高コスト化等を伴うことなく、極めて効果的に達成され得ることとなるのである。

また、上記電気化学的酸素ポンプセルおよび電気化学的酸素センサセルに対する通電処理は、同時に行なうことによって、処理能率を高めることが可能であり、且つ大気中において行なうことによって、容易に実施され得るものである。

さらに、かかる通電処理に際して、矩形波型の交番電流を採用すれば、電極間に所定電流量を有利に供給することができ、目的とする処理効果をより効果的に得ることが可能となる。

また、そのような通電処理は、酸素濃度検出器の製造後、実際に酸素濃度の測定に供される前に施すことも、勿論可能であるが、酸素濃度の測定に使用された後に、或いは定期的に、行なうことが可能であり、それによって酸素濃度検出器の性能の維持が有利に図られ得ることとなる。

更にまた、電気化学的酸素ポンプセル及び／又は電気化学的酸素センサセルにおける電極を構成

する金属粒子の表面が微細化されてなる、本発明に従う構造とされた酸素濃度検出器にあっては、ガスと電極金属粒子と固体電解質との接触点（活性点）が有利に確保され得ることから、かかる電気化学的酸素ポンプセル及び／又は電気化学的酸素センサセルにおける電気化学的反應が安定化され得、以て酸素濃度検出器全体としての出力（測定値）の安定化乃至は再現性の向上が、有利に達成され得ることとなるのである。

そして、特に、電気化学的酸素ポンプセルと電気化学的酸素センサセルとの両方の電極における金属粒子の表面が微細化されてなる酸素濃度検出器にあっては、その出力の安定化、再現性の向上が、より有効に図られ得ることとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明が有利に適用される酸素濃度検出器の原理的な構成を示す概略断面図であり、第2図は、第1図に示される酸素濃度検出器に対する本発明に従う通電処理方法を説明するための概略図であり、第3図は、第1図の酸素濃度検出

器における拡散限界電流値を測定する一手法を説明するための概略図であり、第4図は、第3図に示されている如き手法にて計測される酸素ポンプセル側および酸素センサセル側の電圧-電流測定と拡散限界電流値との関係を示すグラフである。また、第5図は、本発明に従う通電処理を施すことによって得られた、本発明に係る酸素濃度検出器の素子本体における電極部分の断面を示す顕微鏡写真のスケッチ図であり、第6図は、通電処理が施されていない酸素濃度検出器の素子本体における電極部分の断面を示す顕微鏡写真のスケッチ図である。

- 10 : 素子本体
- 12 : 平坦空間
- 14 : ガス導入孔
- 18 : 空気通路
- 20 : 第一の固体電界質層
- 22 : 第二の固体電界質層
- 24 : 外側ポンプ電極（第一の電極）
- 26 : 内側ポンプ電極（第二の電極）
- 28 : 酸素ポンプセル

- 30 : 測定電極（第三の電極）
- 32 : 基準電極（第四の電極）
- 34 : 酸素センサセル
- 48, 50 : 直流型可変電源
- 52, 54 : 外部電源
- 56 : 金属粒子

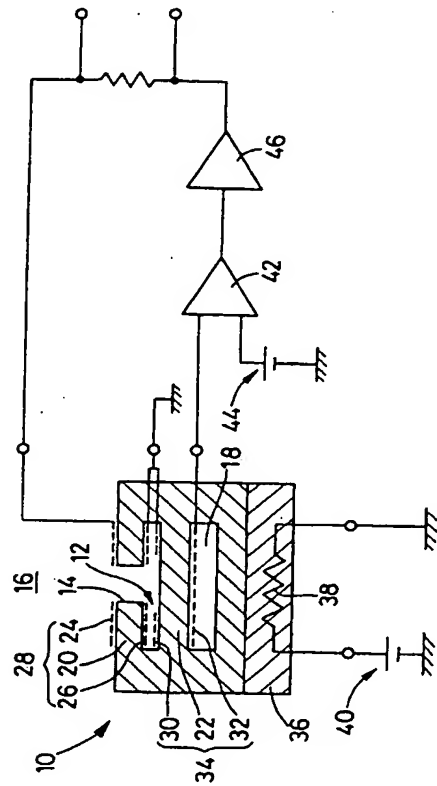
出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 中 島 三千雄

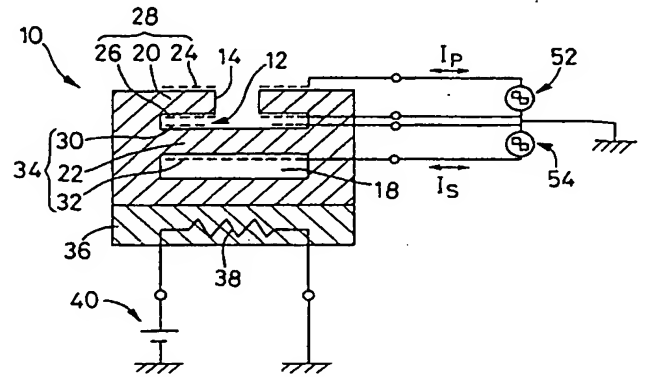
(ほか2名)



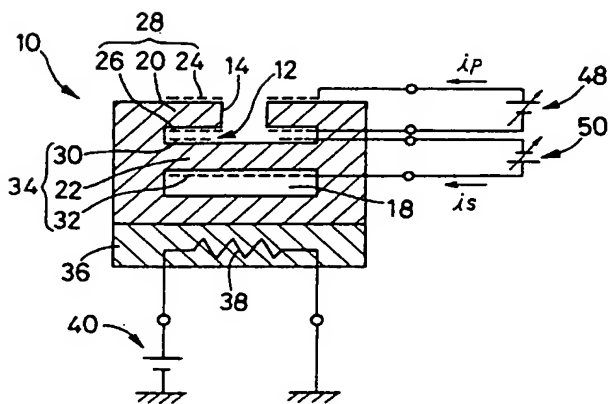
第1図



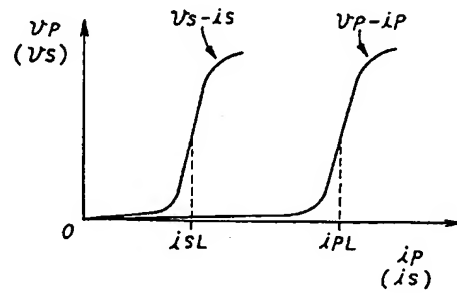
第2図



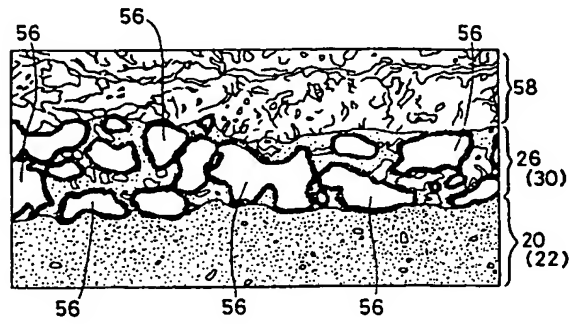
第3図



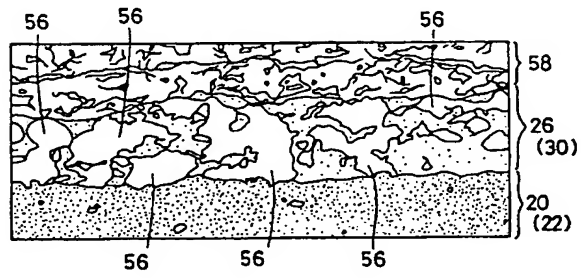
第4図



第 5 図



第 6 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.